

Abstract of Patent Publication (unexamined) No. 04-188502

Publication of unexamined Japanese application number: 04-188502

Date of publication of application: 7.7.1992(July 7, 1992)

Application number: 02-315628

Date of filing: 20.11.1990(November 20, 1990)

Title of the invention: METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE POLYMER MATERIAL

Applicant: RICOH CO., LTD.

Inventor: OKITOSHI KIMURA

Summary:

PROBLEMS TO BE SOLVED: To provide a method for producing a conductive polymer material by which a conductive polymer material with uniform film thickness and without generation of separation from the base material, cracks, and the like can be easily produced.

MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS: In a method for producing a conductive polymer material, a conductive sheet-shaped base material such as a metal sheet, a conductive plastic sheet, and the like is supported between two consecutive conductive supporters which are good conductors such as various metal wires and sheets. Said conductive sheet-shaped base material is carried inside of an electrolytic polymerization tank, and electrolytic polymerization is conducted thereon. Therefore, even a short conductive sheet-shaped base material can be carried to obtain a conductive polymer material which is highly reliable unlike the one with separation and cracks of conductive polymer, and the like.

This is English translation of SUMMARY OF JAPANESE PATENT PUBLICATION
(unexamined) No. 04-188502 translated by Yukiko Naka.

DATE: August 19, 2005

FAÇADE ESAKA BLDG. 23-43, ESAKACHO 1CHOME, SUITA, OSAKA, JAPAN

A handwritten signature in black ink, reading "Yukiko Naka". The signature is written in a cursive, flowing style.

Yukiko Naka

⑫ 公開特許公報(A)

平4-188502

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)7月7日
 H 01 B 1/12 Z 7244-5G
 H 01 M 4/60 8222-4K
 // C 08 G 61/12 NLJ 8215-4J
 73/00 NTB 8830-4J
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 導電性高分子材料の製造方法

⑯ 特 願 平2-315628

⑰ 出 願 平2(1990)11月20日

⑱ 発 明 者 木 村 興 利 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

明 細 書

1. 発明の名称

導電性高分子材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

導電性高分子材料の電解重合法による製造方法において、導電性シート状基材を連続した導電性担体にて担持することにより電解重合することを特徴とする導電性高分子材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性高分子材料の電解重合法による製造方法に関するものである。

(従来技術)

ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリアニリン等を代表とする高分子材料【ポリピロール：A. P. Dinz, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975, 635、ポリチオフェン：特開昭56-47421、ポリフェニレン：Electro-chem., Acta, 27, 61(1982)、ポリアニリン：P. Diaz, J. Electroanal. Chem., 11, 1524(1980)】は、不純物をドーピングすること

により絶縁体または半導体から金属なみの電気伝導度を持つようになることが知られているとともに、このドーピングが可逆であること、色変化を伴うことなどから表示素子、二次電池、電圧シールド材、各種センサー等への応用が盛んに研究されている。

これらの材料は対応するモノマー（ピロール、チオフェン、ベンゼン、アニリン等）を含む、電解液中で電気化学的に酸化重合する電解重合法により製造できる。この方法は他の導電性高分子の製造法、例えば酸化剤や酸化触媒を用いる化学重合法に対して電極面積や通電時間により任意の大きさ、任意の膜厚の材料が得られる点や、金属等の導電基体を電極に用いることにより、導電基体との複合化が一工程でできる等の利点を有している。

大量の導電性高分子の製造に関しては、連続電解重合装置を用いた方法がいくつか提案されており、例えば、特開昭59-23889号公報、特開昭60-137922号公報、特開昭60-137923号公報には、ロ

ール電極上への電解重合や導電性基体への連続的電解重合法が開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、前述の方法では導電性高分子材料は長尺体でしか製造できず、後に切断して使用したが、切断面において導電性高分子の基板からはがれ、ひび等の発生があった。また連続シートであるため一度搬送を止めると電解重合槽に浸漬している部分は全て使用不可となり、また洗浄槽、還元槽等いくつかの槽が連続している場合には前記の問題以外に槽間の導電性高分子材料が空気中に放置されるので膜が乾燥、酸化しやすく、さらに導電性シート状基材に損傷（切れ）が発生した場合、導電性高分子が無駄になり、また装置の再可動に時間を要するという問題があった。また導電性高分子の膜厚を厚くするためには、規定の重合量に達するまで導電性シート状基材を電界の場中存在させなければならず、このため大きい電解重合槽を必要とする。

本発明は上記の点を解決しようとするもので、

た導電性担体4の間に導電性シート状基材1を担持し搬送する。これにより、短尺体の導電性シート状基材1でも搬送することができるので、製造された導電性高分子材料を切断する必要がなく所望の形状で得られ、導電性高分子のはがれ、ひび等がない信頼性の高い導電性高分子材料を得ることができる。導電性シート状基材1は連続でなく独立していても搬送できるので連続的に移動させる必要がなく、重合等の電気化学反応の制御が容易にできる。また、電解装置や導電性シート状基材搬送に異常があった場合でも複合体の無駄になる割合が少なく、装置の再可動に要する時間も短くてすむ。さらに導電性シート状基材1搬送はステップ的に行われるため、電解槽が連続している場合や、他の槽（洗浄槽、還元槽 etc）が連続している場合でも導電性高分子が空気中に出る時間は極端に短くて、導電性高分子の乾燥、電解質の膜中での析出、膜の酸化を防ぐことができる。

導電性シート状基材1と導電性担体4の接続箇

その目的は、導電性高分子材料の膜厚を均一に、かつはがれ、ひび等の発生がなく、容易に導電性高分子材料を製造することができる方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、導電性高分子材料の電解重合法による製造方法において、導電性シート状基材を連続した導電性担体にて担持することにより電解重合することとを特徴とする導電性高分子材料の製造方法に関する。

次に本発明を詳しく説明する。

第1図(a)、(b)に本発明に使用する装置の一例を示す。

第1図(a)はその概略図であり、第1図(b)は対向電極に対向する部分の導電性シート状基材の状態を示す。

導電性シート状基材1は絶縁性担体3にて電解重合槽5内を搬送され、対向電極2の下部の重合部位6にて導電性高分子の重合が行われる。本実施例では、第1図(b)に示すように2本の連続し

所は第1図(b)では4カ所であるが、限定されるものではなく、重合するシート状基材の大きさにより適宜設定すれば良い。また導電性シート状基材1と導電性担体4の接続部分以外は、導電性担体4は樹脂等で表面が被覆して絶縁化されていることが好ましい。被覆されていない場合、導電性担体4にも重合が進行するからである。また、被覆している場合においては、導電性シート状基材1と導電性担体4の接続部分以外で電界を印加する部分（第1図中A）の担体部も被覆してあってはならないのは当然のことである。連続で重合する場合この点を考慮して導電性シート状基材の設置、担体の絶縁化をする必要がある。

また、本発明によると一定電流、あるいは一定電圧、電位のもとで、特に電池用電極や電磁シールド材料のような厚い膜厚の導電性高分子材料を作成する場合、導電性シート状基材1をステップ的に搬送させることにより導電性高分子の膜厚を厚くすることができるので、従来のように電解重合槽を大きくする必要がない。

本実施例においては導電性シート状基材1の片面に導電性高分子を重合させる例を説明したが、導電性シート状基材1の両面に重合させることが可能なことは言うまでもない。

第2図の本発明で使用する他の装置例を示す。第2図において、対向電極2を鉛直方向に設けられている。このため導電性シート状基材1の重合部位6が数箇所あるので、導電性シート状基材1の導電性高分子の膜厚を厚くすることができ、また何組かの導電性シート状基材1の重合を同時に進行させる場合、電解槽が小さくてすむ。

本発明で使用する導電性担体4は、良導体であり、強度があれば特に制限はない。各種金属ワイヤ、シートを利用することが可能である。

また本発明の絶縁性担体3は一本の円柱状ロールでもよいが、好ましくは第3図に示すごとく、導電性シート状基材1の両端部付近に2つの絶縁性のロール7により構成されることが好ましい。本発明では本直接導電性シート状基材1に可動部が触れることはないので、導電性シート状基材1

の両端部に2つの絶縁性ロール7にて担持されているとポリアニリンのように重合中、極めて弱い膜しかできない場合でも膜をいためることなく、電解重合槽5外に導電性高分子を導くことが可能である。これに対して絶縁性担体3が一本の円柱状ロールである場合、導電性高分子とロールとが直接接触し、導電性高分子膜がつぶれたり、ひび割れたりする可能性がある。

本発明に使用される導電性シート状基材1とはニッケル、アルミニウム、ステンレス、銅等の金属シート、あるいは炭素繊維布、炭素体分散プラスチックシート、ポリエステルのようなプラスチックシートを金属、あるいは金属酸化物などを蒸着、スパッタにより表面を被覆して導電化したプラスチックシート等が用いられるがこれに限られるものではない。これらの作用極となるべき、導電性シート状基材1は該シート状基材と、重合される導電性高分子の密着性が重要視される場合には、その表面が粗であることが好ましく、プラスチック等の粗面化処理、さらには貫通孔が施されている

れば導電性シート状基材1と導電性高分子の密着性が良好な複合体を得ることができる。導電性高分子を導電性シート状基材1よりはがして使用する場合、該導電性シート状基材1の表面はなめらかな方が好ましい。

本発明の方法により導電性シート状基材1上に重合される高分子材料は、例えばピロール、チオフェン等を単量体とする複素五員環系化合物重合体、ベンゼン、アズレン等を単量体とする芳香族炭化水素系化合物重合体、アニリン、ジフェニルベンジジン等を単量体とするアミン系化合物重合体を挙げることができるが、電解重合法により合成できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、フタロシアニンのような材料も可能である。

次に電解重合法について述べる。

電解重合方法は、一般には例えば、J Electrochem. Soc., Vol. 130, No. 7, 1506~1509(1983)、Electrochem. Acta., Vol. 27, No. 1, 61~65(1982)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1199~(1984)などに

示されているが、単量体と電解質とを溶媒に溶解した液を所定の電解槽に入れ、電極を浸漬し、陽極酸化あるいは陰極還元による電解重合反応を起こさせることによって行うことができる。

電解質としては、例えばアニオンとして、

BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} および芳香族スルホン酸アニオンが、また、カチオンとして H^+ 、4級アンモニウムカチオン、リチウム、ナトリウムまたはカリウムなどを例示することができるが、特にこれらに限定されるものではない。また、溶媒としては、例えば、水、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネイト、γ-ブチロラクトン、シクロロメタン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、あるいはニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒などを挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。電解重合は、定電圧電解、定電流電解、定電位電解のいずれもが可能であるが、定電流電解および定電位電解が適しており、特に量

産性の面からは定電流電解が好ましい。

実施例

次に本発明を実施例を挙げて説明する。

導電性担体としてSUS板を用い、導電性シート状基材としてブラスト処理を施した厚さ $20\mu\text{m}$ 、幅 15cm 、長さ 10cm の貫通孔($0.9\text{mm}\phi$)を有するSUSシート、対向電極として、SUS板3枚を用い、第2図に示すように対向電極を鉛直方向に設置し、導電性シート状基材を導電性担体に担持させた。また、重合溶液としてアニリン 1M を含む 3.0M HBF₄水溶液を使用した。

導電性シート状基材を対向電極の間に移動した後、搬送を停止し、 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度の定電流電解を行い、 $13\text{C}/\text{cm}^2$ の電荷量で重合を行った。重合が終了後、再び搬送を開始しポリアニリン重合電極を電解重合槽外に取り出した。得られたポリアニリンの導電性高分子材料は、平均厚み $820\mu\text{m}$ でひび割れ等のないものであった。また、導電性シート状基材の四端がほとんど重合体でおおわれているため、ハンドリングによる導電性重合体の

導電性シート状基材からののはがれは生じなかった。

(発明の効果)

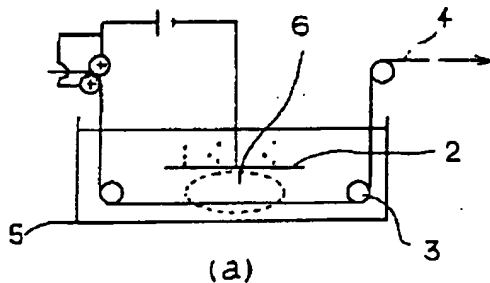
以上の説明で明かなように本発明によれば、導電性高分子のはがれ、ひび等がなく、かつ膜厚が均一な導電性高分子材料を容易に製造することが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

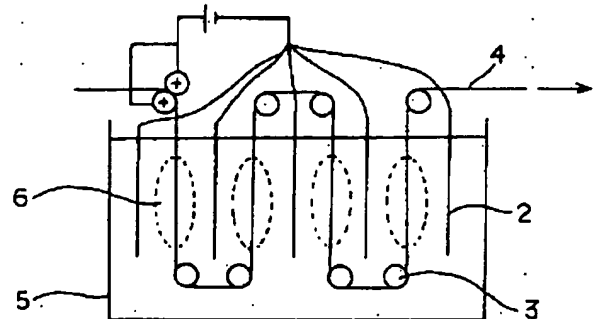
第1図(a)は本発明で使用する装置の一実施例の概略説明図、第1図(b)は第1図(a)における対向電極に対向する部分の導電性シート状基材と導電性担体の状態を示す上視図、第2図は本発明で使用する装置の他の実施例の概略説明図、第3図は絶縁性担体の一実施例の斜視図である。

1…導電性シート状基材、2…対向電極、3…絶縁性担体、4…導電性担体、5…電解重合槽、6…重合部位、7…絶縁性ロール。

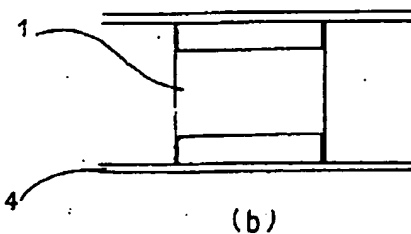
出願人 株式会社 リ コ ー



(a)

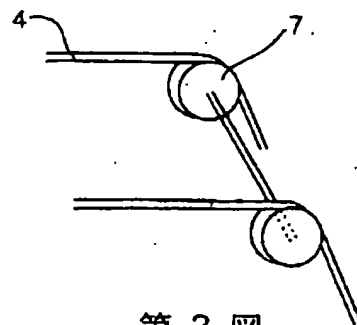


第 2 図



(b)

第 1 図



第 3 図